

甲基丙烯酸甲酯和联苯酯 的基团转移共聚研究*

邹友思 林国良 戴李宗 潘容华

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)的基团转移共聚. 用 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、GPC 和 DSC 等手段对共聚物进行了表征. 测得两种单体在苯、四氢呋喃和乙腈中的竞聚率(30℃)分别为 $r_1 = 0.56 \pm 0.03$ 、 0.52 ± 0.03 、 0.46 ± 0.03 和 $r_2 = 0.79 \pm 0.03$ 、 0.81 ± 0.03 、 0.85 ± 0.03 . 得到了实测分子量和理论分子量相近, 分散性较小的共聚物.

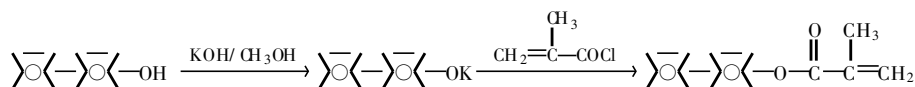
关键词 基团转移共聚, 竞聚率, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸联苯酯

与自由基共聚和离子型共聚相比, 有关基团转移共聚的报道较少. 可用基团转移聚合的方法进行活性聚合, 改变加料顺序以制备各种不同嵌段联接顺序的嵌段共聚物. 前文^[1]报道了基团转移嵌段共聚的结果. 采用混合投料的方法进行基团转移共聚, 测定各种单体的竞聚率, 对聚合机理的研究有重要意义. Aubrey 等研究了 MMA 和 BPMA 的基团转移竞聚率^[2]. 本文进行了 MMA 和 BPMA 的基团转移共聚研究, 发现得到的是无规共聚物. 用 May-Lewis 法测定了在不同溶剂中的竞聚率, 得到了实测分子量和理论分子量相近, 分散性较小的聚合物.

1 实验部分

1.1 甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)的合成

反应式:



步骤如下:

17g(0.1mol) 对羟基联苯溶于含有 6.2g(0.11mol) KOH 的 80ml 热甲醇中, 回流 1h. 浓缩后倒入 500ml 乙醚中, 析出联苯单酚钾盐, 产率 80%. 10.4g(0.05mol) 联苯单酚钾盐悬浮于 100ml 乙醚中, 滴入 8.3g(0.08mol) 甲基丙烯酰氯, 加热回流 2h. 浓缩后倒入 10 倍量的水中, 收集沉淀物, 乙醇重结晶两次, 得到白色固体, 产率 60%, m. p. 109~110℃. $^1\text{H-NMR}$

(δ , CDCl_3): 2.08(s, 3H, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 5.78, 6.38(2s, 2H, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 6.92~7.64

* 1994-12-16 收稿; 1995-30-05 修稿; 国家自然科学基金资助课题

(*m*, 9H, 芳香质子). IR: 1728(C=O), 1635(C=C). MS(EI) *m/z*: C₁₆H₁₄O₂, 计算值: 238.2854, 测定值: 238.2848.

1.2 引发剂和催化剂的制备

引发剂二甲基乙炔酮甲基三甲硅基缩醛(MTS)的制备同文献[3], 所得产物为无色透明液, b. p. 为 38 °C/2.7 × 10³ Pa, *n*_D²⁵ = 1.4135, *d* = 0.8265/cm³, 并经 IR 和 ¹H-NMR 确证. 催化剂四丁基二苯甲酸氢铵(TBABB)的制备同前文[1].

1.3 共聚步骤

聚合所用的三角烧瓶预先经 120 °C 烘干, 通 N₂ 下用酒精灯灼烧并冷却至室温. 搅拌下依次注入甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)的 THF 等溶液, 甲基丙烯酸甲酯, 引发剂 MTS, 催化剂 TBABB, 以升温为标志的聚合立即开始. 中止聚合的方式有两种: (1) 用于竞聚率的测定. 为了得到较低转化率的产物, 聚合开始后 5min 即将聚合物溶液倒入甲醇中沉淀. (2) 用于分子量的控制. 聚合降温后塞紧搅拌过夜, 倒入 10 倍量的甲醇中沉淀. 得到的聚合产物测定分子量及分布.

1.4 测定

测定所用的仪器和条件如下:

IR: 5DX-FT IR, KBr 压片.

NMR: Bruker WM-250, CDCl₃ 为溶剂.

MS: Varian MAT-711.

DSC: Perkin-Elmer DSC 2, 加热速度 20(°C/min).

GPC: Waters 208, PS 为标准, THF 为淋洗剂.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构表征

产物的 IR 和 ¹H-NMR 谱图(图 1 和图 2) 均可证明两种结构单元的并存.

和基团转移嵌段共聚^[1] 相似, 聚合过程体系始终是透明的, 说明是一种单一的化学物种, 能形成透明的单相溶液. 且由于两种单体和各自均聚物的折光指数有较大差异, 排除了两种均聚物共存的可能性, 只能是两种单体的共聚物.

凝胶渗透色谱(GPC)测定分子量呈现单峰, 对称性良好, 也表明了所得聚合物为 MMA 和 BPMA 的共聚物, 而不是各自均聚物的混合物.

共聚物经 DSC 测定, 只有一个玻璃化温度(*T_g*), 且随着两种单体摩尔含量的变化而改变, 见表 1. 证明得到的聚合产物为无规共聚物.

2.2 共聚物组成分析

核磁共振波谱能够给出对于结构变化很敏感的信息, 且具有较好的唯一性, 对高分子序列分布的测定有独到之处,

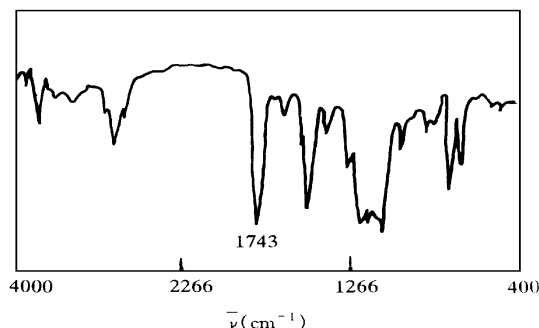
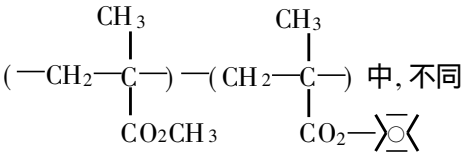


Fig. 1 IR spectrum of copolymer

已成为高聚物表征和聚合机理研究的一种重要手段. 由¹H-NMR 进行共聚物的组成分析可直接从有关质子的特征吸收峰和积分高度求出, 较少受杂质的影响. 共聚物



酯基上的氢在¹H-NMR 谱图上有相差较大的化学位移, $\delta(\text{—CO}_2\text{CH}_3, 3\text{H}) : 3, 60$, $\delta(\text{—CO}_2\text{—}\langle \rangle\text{—}\langle \rangle\text{—}\langle \rangle, 9\text{H}) : 7.4 \sim 7.6$. 这样, 从各自特征峰和积分高度即可确定共聚物的组成. 由不同配比的两种单体组成的共聚物的¹H-NMR 谱图见图 2:

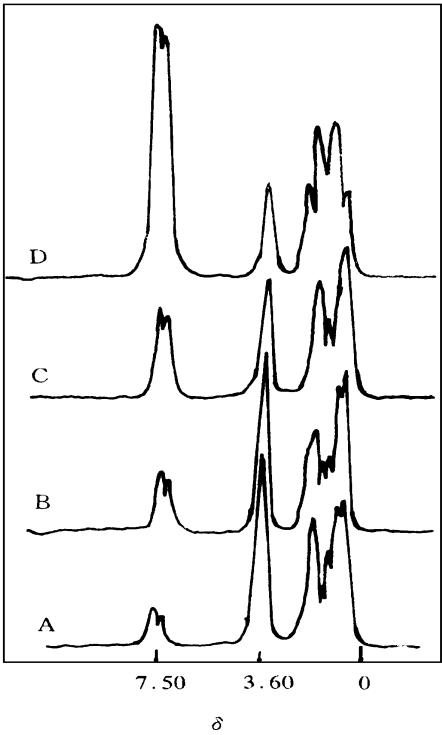


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of copolymers
A: BMPA 0.5 g, MMA 4ml B: BMPA 0.5 g, MMA 2ml
C: BMPA 0.5 g, MMA 1ml D: BMPA 1.25 g, MMA 1ml

点= 0.21.

共聚反应中的竞聚率 γ 等于一种活性增长物种加成同种单体的速率常数与其加成另一种单体的速率常数之比, 影响竞聚率的因素有其自身活性因素也有其周围环境因素. 有

Table 1 Effect of BPMA% on the T_g of copolymer

BPMA[mol%] ^a	T_g (K)
12	358
25	369
50	388
100	418

a. Determined by ¹H-NMR

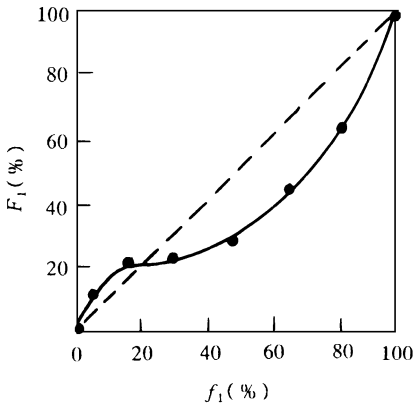


Fig. 3 The statistical copolymerization curve of MMA (M_1) and BPMA (M_2)

随着投料中 BMPA 含量的增大, 位于 7.50 的多重峰的峰面积不断增大, 位于 3.60 的尖锐单峰比例减小, 位于 1.8 的多重峰归属于共聚物 C—C 主链上的质子, 峰面积变化不大.

2.3 共聚曲线与竞聚率

由¹H-NMR 测得 MMA 链节在共聚物中的组成 F_1 , 和原始投料的 f_1 绘成共聚曲线如图 3 所示. 由共聚曲线可看出, 这两种单体自身均聚能力小于彼此共聚能力, 恒分共聚

关竞聚率的测定有多种近似方法, 本文采用直线交叉法求竞聚率. 由于转化率已控制在 10% ~ 25% 之间, 故采用积分法以减少误差. May ϕ Lewis 积分方式为^[4]:

$$Y_2 = \frac{\lg \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{P} \lg \frac{1 - P/[M_1]/[M_2]}{1 - P/[M_1]_0/[M_2]_0}}{\lg \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \lg \frac{1 - P/[M_1]/[M_2]}{1 - P/[M_1]_0/[M_2]_0}} \tag{1}$$

$$P = (1 - Y_1)/(1 - Y_2) \tag{2}$$

每一个起始单体浓度 $[M_1]_0$ 、 $[M_2]_0$ 、转化率 m 时的 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 实验值均可画一条近似直线, 方法如下: P 值为直线族 $Y_1 = Y_2 P + (1 - P)$ 的斜率, 把实验值入(1)式, 给出不同的 P 值可算出相应的 Y_2 值, 再由 P 和 Y_2 通过(2)式求得 Y_1 , 即得到一条 $Y_1 - Y_2$ 直线. 每个实验数据均可得到一条这样的 $Y_1 - Y_2$ 线, 这些线相互产生交点, 选择最密集的多角形的中心作为 Y_1 和 Y_2 的解, 交区看作误差范围.

由于甲基丙烯酸联苯酯常温下为固体, 需溶于溶剂中才能进行混合投料的共聚反应, 经过对几种溶剂的选择, 发现 THF 最适合于本文所述的共聚反应, 反应体系始终为均相透明状态. 改变聚合所用的溶剂, 得到如表 2 所示的竞聚率数据. 尽管所做实验不多, 难以据此得出肯定结论, 但仍可看出聚合溶剂对基团转移无规共聚的竞聚率影响不大.

Table 2 Competitive polymerization ratios of MMA and BPMA at 30℃

Solvent	ϵ	Y_1	Y_2
Benzene	2.28	0.56 \pm 0.03	0.79 \pm 0.03
THF	8.2	0.52 \pm 0.03	0.81 \pm 0.03
Acetonitrile	38.8	0.46 \pm 0.03	0.85 \pm 0.03

2.4 共聚物的分子量及其分散性

利用基团转移聚合能较好地控制聚合产物的分子量, 得到分散性较小的聚合物的特点, 调整单体和引发剂的比例, 结果如表 3 所示.

Table 3 Copolymerization data and characteristics of the copolymers

No.	Monomer (mol/L)	MMA/BPMA	Initiator $\times 10^3$ (mol/L)	Conversion (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (theory)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	D
1	2.45	1	25	95	16.6	17.6	1.31
2	2.45	1	12.5	90	33.1	36.4	1.54
3	2.45	1	08	83	51.7	50.1	1.82
4	3.5	1.5	45	98	13.1	15.5	1.22
5	3.5	1.5	30	94	19.7	25.4	1.46
6	3.5	1.5	15	92	39.4	41.7	1.67

一般情况下, 实测分子量均略大于理论分子量, 只有当引发剂含量较低时, 由于转化率低于 90% 而导致实测分子量低于理论分子量, 如 3 号. 和基团转移均聚相似^[5], 多分散性指数亦随着单体和引发剂比例的上升而增大. 由于共聚反应的复杂性, 在本文中还处于共聚

单体甲基丙烯酸联苯酯具有较大的空间位阻, 达到一定的分子量后, 高分子链段的缠绕使活性中心的局部空间更为拥挤, 链段运动和单体向活性中心的扩散所受到的阻碍增大, 影响了进一步的链增长, 转化率难于达到 100%, 分子量也在 5 万以下。催化剂/引发剂比例 ($[cat]/[I]$) 的选择也很重要, 对位阻较大的 BPMA 等单体的均聚, $[cat]/[I] = 2 \sim 4\%$, 采用较高值以得到较高的转化率及提高引发效率; 对于 MMA 等一般单体的均聚, 采用较低值以得到较好的分子量控制效果及较小的分子量分布, 通常为 $0.5 \sim 1\%$, 发现在 MMA-BPMA 共聚体系中, $[cat]/[I]$ 恰好为两种单体均聚时所用的 $[cat]/[I]$ 值的中限附近, 即 1.3% 左右, 能得到如表 3 所示的理论和实测分子量相近, 多分散性指数较小的共聚产物对于聚合温度的选择也有类似现象。BPMA 的均聚温度以 50°C 左右为宜, 能得到较高转化率及分子量, 较低的分子量分布, 而 MMA 在室温下 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 即可得到较好的聚合结果。共聚温度以 30°C 左右为宜。

REFERENCES

- 1 ZOU Yousi(邹友思), LIN Jianjun(林建军), PAN Ronghua(潘容华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, 5: 521~ 528
- 2 Aubrey D J, Eugenia T, David R M W, et al. Polymer Bulletin, 1988, 20: 97~ 101
- 3 Ainsworth C, Chen F, Kuo Y N. J Organomet Chem, 1972, 46: 59~ 72
- 4 YING Shengkang(应圣康). Principles of Copolymerization(共聚合原理), Chemical Industrial Press(化学工业出版社), Beijing(北京): 1984, 150~ 160
- 5 ZOU Yousi(邹友思), PAN Ronghua(潘容华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (2): 241~ 245

GROUP TRANSFER COPOLYMERIZATION OF MMA AND BPMA

ZOU Yousi, LIN Guoliang, DAI Lizong, PAN Ronghua

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Methyl methacrylate (MMA) was statistically copolymerized with biphenyl methacrylate (BPMA) via group transfer polymerization. The copolymer composition was measured by $^1\text{H-NMR}$, the thermal behaviour of these copolymer was determined by DSC. The reactivity ratios were $r_1 = 0.56 \pm 0.03$, 0.52 ± 0.03 , 0.46 ± 0.03 and $r_2 = 0.79 \pm 0.03$, 0.81 ± 0.03 , 0.85 ± 0.03 in benzene, tetrahydrofuran and acetonitrile respectively at 30°C . Copolymers with narrow molecular weight distribution and predetermined molecular weight were obtained.

Key words Group transfer copolymerization, Reactivity ratio, Methyl methacrylate, Biphenyl methacrylate